

Tema 6:

TIPOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

- Células de corrosion
- Corrosión galvánica
- Microcélulas galvánicas
- Células de concentración de oxígeno
- Corrosión intergranular
- Célula de concentración metálica
- Células activa/pasiva
- Ataque en hendiduras
- Células electrolíticas (macrocélulas)
- Corrosión microbológica

TIPOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

1. CÉLULAS DE CORROSIÓN

2 condiciones son necesarias para que ocurra la corrosión:

- a) Debe existir una diferencia de potencial entre las superficies anódica y catódica.
- b) Alguna sustancia debe ser capaz de mantener el proceso catódico.

Clasificación de las células de corrosión de acuerdo con su tamaño:

- 1. Macrocélulas → Macroataques localizados:
 - Células de aireación diferencial
 - Células galvánicas entre diferentes metales
- 2. Microcélulas → Ataques localizados.
- 3. Submicrocélulas → Corrosión general.

Clasificación de las células que dan lugar a ataques localizados:

A. MACROCÉLULAS GALVÁNICAS METAL/METAL:

Corrosión galvánica

B. MICROCÉLULAS GALVÁNICAS:

- a) Corrosión intercristalina.
- b) Corrosión selectiva.
- c) Corrosión bajo tensión (agrietamiento).
- d) Picado.
- e) Corrosión gráfita.
- f) Corrosión por exfoliación.

C. CÉLULAS DE CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO (células de aireación diferencial)

- a) Ataque en la línea de agua.
- b) Corrosión en hendiduras.
- c) Corrosión en depósitos.
- d) Corrosión en la gota.
- e) Corrosión filiforme.

D. CÉLULAS DE CONCENTRACIÓN DE ION METÁLICO:

Corrosión por erosión del cobre y de sus aleaciones

E. CÉLULAS ACTIVA/PASIVA+CÉLULAS POR AIREACIÓN DIFERENCIAL

Propagación de:

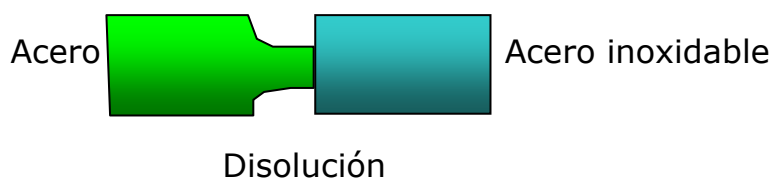
- a) Picado de metales pasivos.
- b) Corrosión en hendiduras de metales pasivos.
- c) Corrosión intercristalina en metales pasivos.
- d) Agrietamiento por tensión (metales pasivos).

F. CÉLULAS ELECTROLÍTICAS

- a) Intencionales: corrosión anódica
- b) No intencionales: corrosión por corrientes vagabundas

2. CORROSIÓN GALVÁNICA

Dos metales distintos están conectados eléctricamente y sumergidos en una disolución electrolítica. Uno de ellos se corroerá preferencialmente.



En algunas ocasiones el cátodo también resulta dañado: el hidrógeno provoca el paso pasivo → activo. En otras, el acoplamiento galvánico resulta beneficioso: el

ánodo se pasiva.

Serie galvánica

Cualquier metal o aleación tiene un único potencial de corrosión, E_{corr} , cuando se sumerge en una electrolito.

Si ponemos dos metales en contacto, el que tiene un E_{corr} más negativo tiene un exceso de actividad electrónica, que se cede al metal o aleación más positivo.

M metal más activo que N

$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ la velocidad aumenta por pérdida de electrones:

Ánodo en la célula galvánica

$N \rightarrow M^{m+} + me^-$ la velocidad decrece por ganancia de electrones:

Cátodo en la célula galvánica

La serie galvánica es una lista de los potenciales de corrosión para varias aleaciones útiles y metales puros (rango de potenciales). Los potenciales vienen medidos con respecto a un determinado electrodo de referencia. En ocasiones sólo aparece listado el orden de potenciales. Se proporcionan para ambientes de trabajo simulados o reales. Sirve únicamente para dar tendencias.

Cuanto más negativo sea el potencial de una aleación más fácilmente es atacada por corrosión galvánica.

Cuanto menor sea la diferencia de potencial de los metales que se acoplan, menor es la velocidad de corrosión.

Efectos de área

Para un proceso de corrosión controlado por la del oxidante:

$$p = p_0 \left(1 + \frac{A_c}{A_a} \right)$$

p: vel. de penetración del metal activo acoplado.

p_0 : penetración del metal activo no acoplado.

A_a : área del metal más activo.

A_c : área del metal más noble.

Combinación: cátodo grande/ánodo pequeño \rightarrow indeseable.

cátodo pequeño/ánodo grande → deseable.

Aspectos fundamentales:

Fuerza impulsora de la corrosión galvánica: diferencia de potencial en la serie galvánica.

Consideremos dos casos por separado:

Par metal corroible/metal inerte. Ej: Zn/Pt.

Resultados experimentales:

- a) El potencial de corrosión del Zn se desplaza a valores más nobles.
- b) La velocidad de corrosión del Zn aumenta.
- c) La velocidad de descarga de hidrógeno sobre el Zn se reduce.

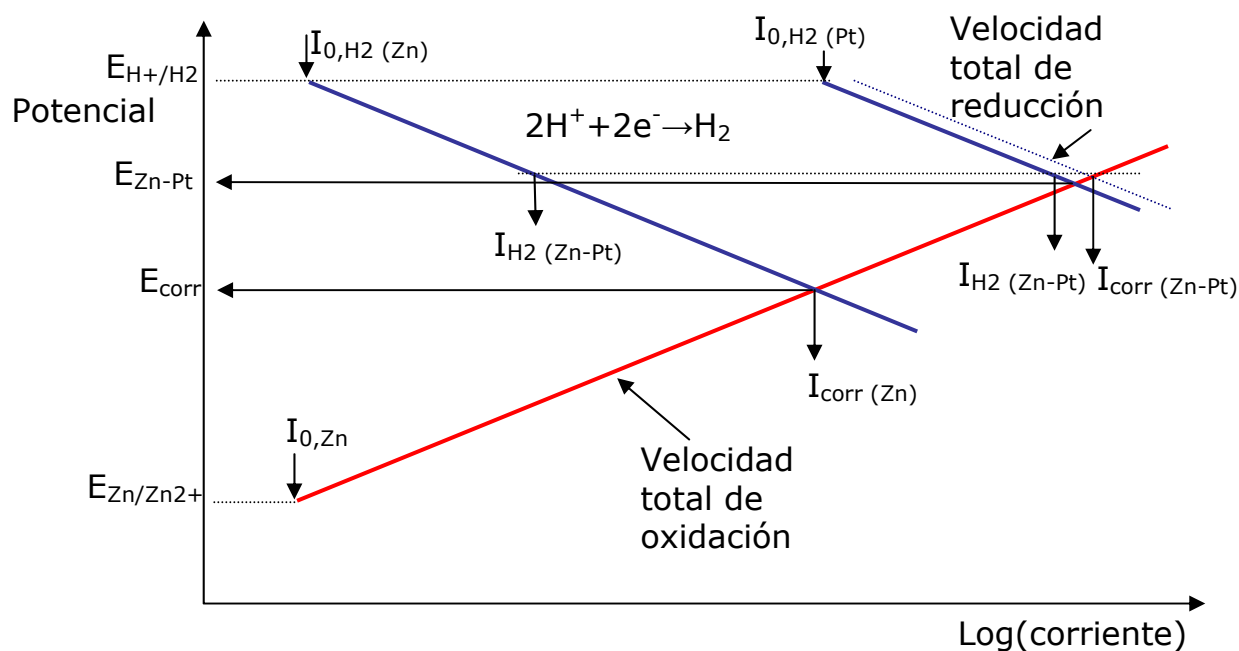


Figura 6.1. Polarización galvánica del par Zn-Pt en una disolución ácida diluida.

Sobre el Zn ocurre principalmente: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Sobre el Pt : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Las dos superficies se polarizan hasta que alcanzan el mismo potencial, E_{galv} ; la corriente galvánica, I_{galv} , es análoga a I_{corr}

$$I_{\text{galv}} = I_{\text{corr}}(\text{Zn}) = -(I_{\text{H}_2(\text{Zn-Pt})} + I_{\text{H}_2(\text{Zn-Pt})})$$

$I_{\text{corr}}(\text{Zn})$ debe ser dividida por la superficie anódica para obtener la densidad de corriente de corrosión, proporcional a la velocidad de penetración.

Efecto de la densidad de corriente de intercambio: cuanto mayor es $j_0(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2)$ del metal noble, mayor es la velocidad de corrosión.

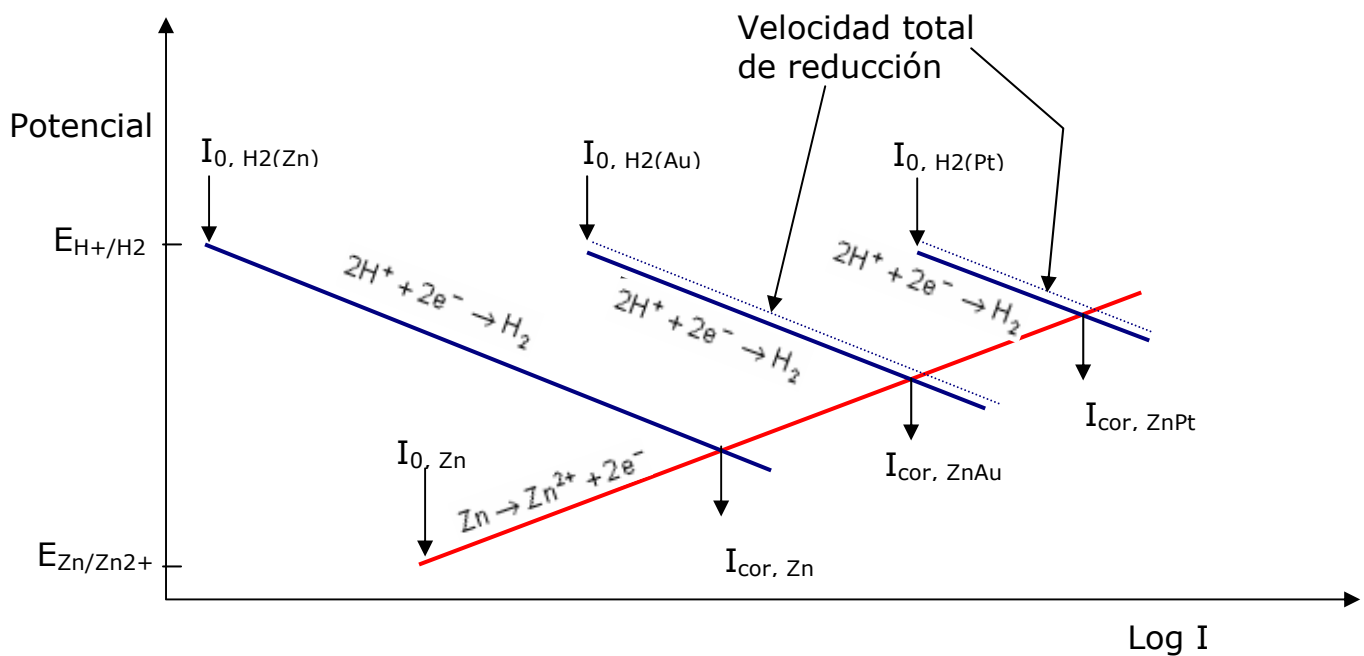


Figura 6.2. Efecto del Pt y del Au acoplados galvanostáticamente al Zn en una disolución ácida diluida.

Efecto del área superficial

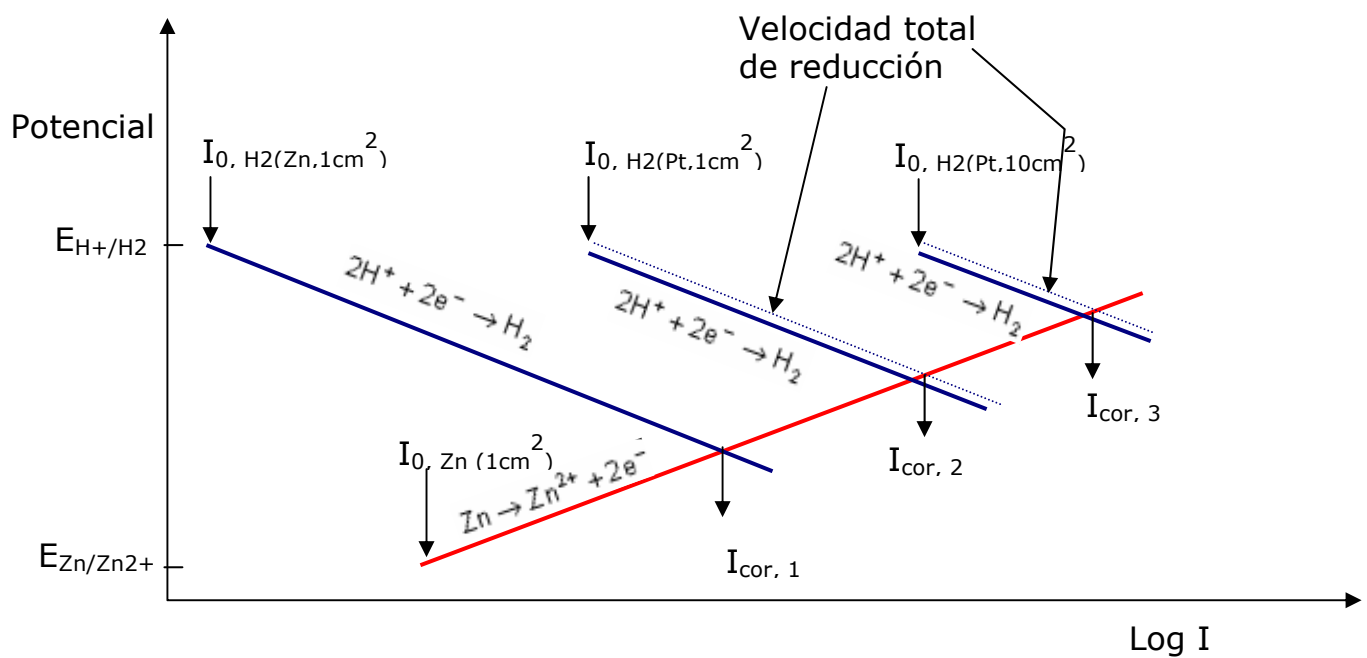


Figura 6.3. Efecto de un aumento de la superficie catódica para el caso de dos piezas de Pt y Zn en contacto

Par metal corroible/metal corroible.

I_{galv} y E_{galv} se determinan de forma que corriente total de reducción sea igual a la corriente total de oxidación.

Si M es el ánodo (metal más activo) y N el cátodo (metal menos activo):

$$j_{corr(M)} < j_{corr(\underline{M}-N)}$$

$$j_{corr(N)} > j_{corr(M-\underline{N})}$$

$$E_{corr,N} < E_{galv} < E_{corr,M}$$

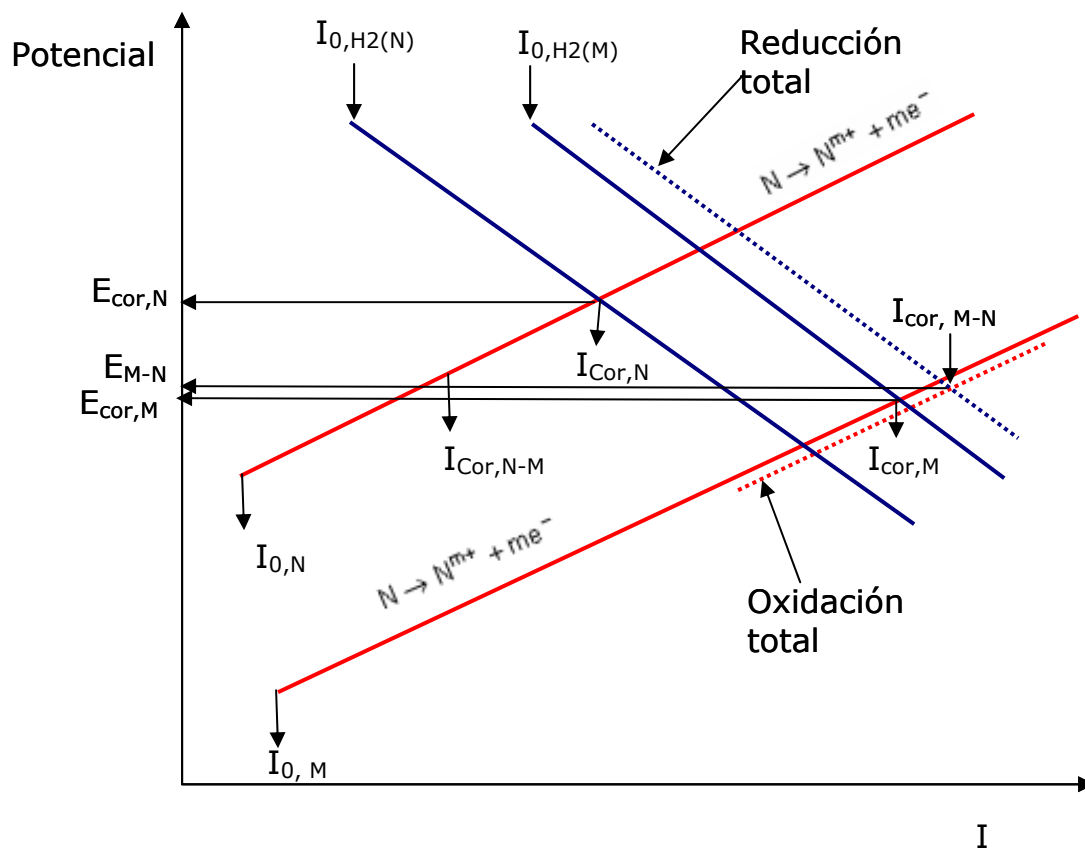


Figura 6.4. Polarización de dos metales susceptibles de corroerse, M (ánodo) y N (cátodo).

Distribuciones de corriente y de potencial

Las predicciones anteriores (útiles en muchos casos) se basaban en considerar una distribución uniforme de corriente y de potencial. En realidad:

Distribución = $f(\kappa_{\text{electrolito}}, \text{geometría del par}, \text{polarización ánodo y cátodo})$

La resistencia efectiva de la disolución entre cualquier par de puntos del ánodo y del cátodo, R_{Ω} separa el potencial de los mismos en un valor $R_{\Omega}I$, con lo que $I < I_{galv}$. En agua del grifo hay pérdidas óhmicas sustanciales.

Supongamos un par acero/níquel. El acero es un ánodo poco polarizado mientras
 Universidad de Alicante Departamento de Química Física 77

que el Ni es un cátodo muy polarizado (reacción de reducción del O_2 controlada por difusión). La pequeña polarización anódica concentra la corriente anódica cerca de la unión y la corriente decrece rápidamente hasta el valor de autocorrosión → una conductividad pequeña concentra el ataque cerca de la unión. En agua del grifo blanda, la distancia crítica sobre la que se produce la corrosión localizada es de unos 5 mm; en agua del mar puede ser de varios dm. Si la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo aumenta también lo hace la distancia crítica.

Principles and prevention of
corrosion
D.A. Jones
2nd. Ed.
Pearson-Prentice may
2005
Fig. 6.21

Figura 6.5. Distribución de potencial entorno a una unión coplanar hierro níquel.

Principles and prevention of
corrosion
D.A. Jones
2nd. Ed.
Pearson-Prentice may
2005
Fig. 6.22

Figura 6.6. Efecto de la distancia desde la zona de unión.

3. MICROCELULAS GALVÁNICAS

Ocurre cuando en una misma pieza de metal o aleación existen regiones de diferente composición y diferente potencial de electrodo. Es frecuente en el caso

de aleaciones heterogéneas:

- a) Grafito en fundición gris.
- b) Cementita en fundición blanca → Zonas catódicas
- c) Cementita en acero.

Precipitados o fases secundarias (fase minoritaria, normalmente carburos o compuestos intermetálicos) → Suelen concentrarse en los bordes de grano. En todo caso la composición de los bordes de grano es diferente del seno (mayor concentración de los componentes con punto de fusión bajo o de impurezas) y además siempre hay una energía reticular mayor → ataque intercrystalino.

Corrosión selectiva (lixiviación)

Disolución del componente más activo de una aleación (Zn en los latones en un proceso llamado descalcificación). Ocurre en agua aireada que contiene dióxido de carbono y cloruros. Este proceso comienza con un cambio en la composición local. Se han propuesto dos mecanismos:

- a) El Zn se disuelve y deja una estructura frágil y porosa de Cu.
- b) Tanto el Zn como el Cu se disuelven y el Cu se redeposita como una capa porosa.

El proceso principal es el b) a juzgar por las velocidades de corrosión observadas; el caso a) implicaría la difusión de Zn en el sólido, que debe ser bastante lenta.

La mejor manera de prevenirla es cambiar la aleación por otra más resistente:

- latón rojo bajo en zinc: <15% de Zn: inmune a la corrosión.
- Latón $\alpha+\beta$: adición de Sn → resistencia buena a ambientes marinos, la corrosión de la fase β , rica en Zn no puede evitarse.
- Latón α (Cu-28Zn-1Sn): la corrosión se inhibe por pequeñas adiciones de P, As, Sb.



Figura 6.7. Descincificación del latón.

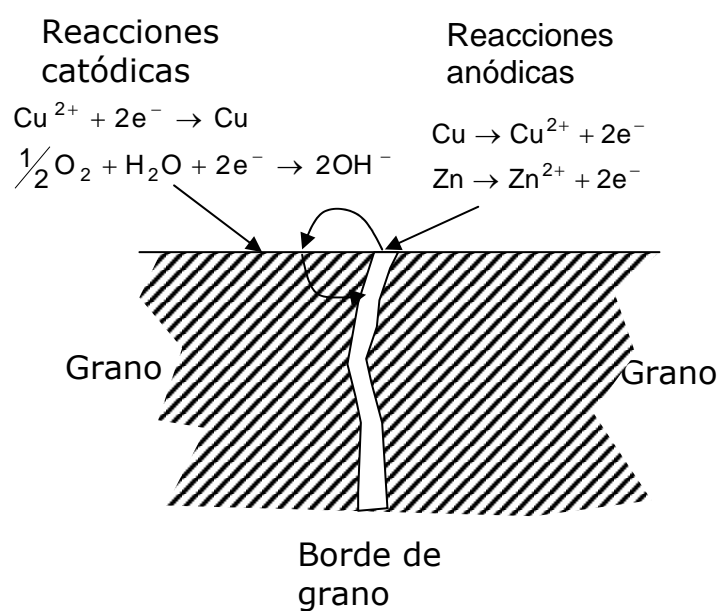


Figura 6.8. Esquema de las reacciones que tienen lugar durante el inicio del proceso de descincificación.

La resistencia a la corrosión de las aleaciones depende de su composición y normalmente se incrementa con la concentración del componente más noble. A

partir de una cierta concentración (límite de partida) la resistencia a la corrosión es similar a la del metal noble puro.

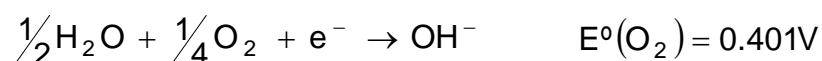
Corrosión por exfoliación (corrosión en capas): frecuente en materiales laminados: aleaciones de aluminio conteniendo cobre expuestas a ambientes marinos o industriales. Los ambientes costeros contaminados son los más corrosivos. El ataque tiene lugar a lo largo de bordes de grano alargados en la dirección de laminación con lo que el ataque se localiza en capas paralelas a la superficie. Si se forman productos de corrosión voluminosos se produce el hinchado y rotura de capas.

Corrosión gráfica: se debe a la formación de diferentes fases en una aleación como la fundición gris. La fase grafito actúa como cátodo. Las hojuelas constituyen como un armazón continuo y abierto de manera que el ataque corrosivo sobre la matriz ferrítica prosigue hasta que sólo queda el grafito. La fundición blanca y la fundición de grafito nodular son inmunes a la corrosión gráfica. Se observa en tuberías enterradas tras muchos años de exposición al suelo → pérdidas de líquido → explosiones y contaminación.

4. CÉLULAS DE CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

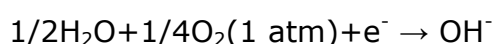
Corrosión por aireación diferencial

Supongamos un electrodo de oxígeno:

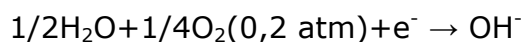


$$E_{\text{O}_2} = E^\circ_{\text{O}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{OH}^-]}{P_{\text{O}_2}^{1/4}}$$

Aunque este proceso no está en equilibrio ni siquiera sobre platino, es interesante ver en qué sentido se desplaza el potencial cuando se altera la presión de oxígeno:



$$E_1 = 0.401 - 0.0592 \log \frac{OH^-}{1^{1/4}}$$



$$E_2 = 0.401 - 0.0592 \log \frac{OH^-}{0.2^{1/4}}$$

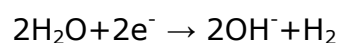
Para la reacción: $1/4 O_2(0,2 \text{ atm}) \rightarrow 1/4 O_2(1 \text{ atm})$

$$E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{1^{1/4}}{0.2^{1/4}}$$

La reacción espontánea es la escrita al revés: En una célula de aireación diferencial el electrodo en contacto con la presión de oxígeno más baja tiende a ser ánodo y el que está en contacto con la más alta cátodo.

Célula de aireación diferencial de Grubitsch: dos electrodos de hierro sumergidos en disoluciones 0,1 N de NaCl con diafragma poroso, un compartimento con purga de nitrógeno y el otro con aire comprimido.

N_2 : $E_{\text{corr,A}}$:



aire: $E_{\text{corr,C}}$:

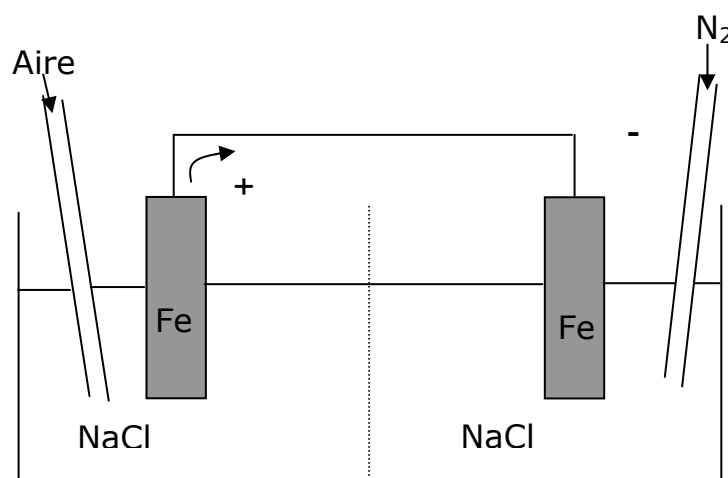


Figura 6.9. Esquema de una célula de aireación diferencial de Grubitsch.

En el diagrama de Evans correspondiente se observa que:

$$E_{\text{corr,A}} < E_{\text{par}} < E_{\text{corr,C}}$$

$$I_{\text{corr,A}} < I_{\text{corr,A}'}$$

$$I_{\text{corr,C}} > I_{\text{corr,C}'} \text{ pero } I_{\text{corr,A}} = I_{\text{corr,C}}$$

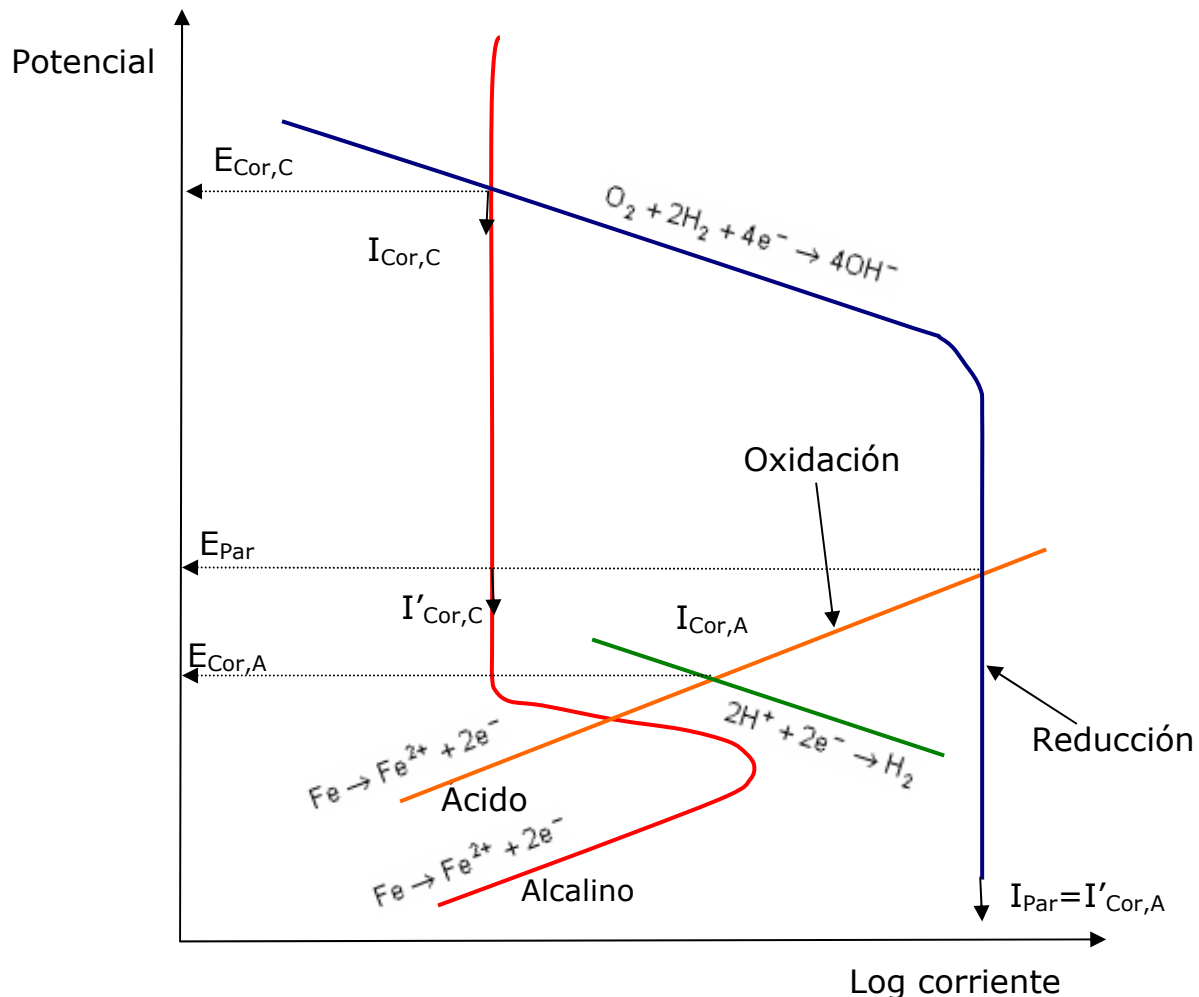


Figura 6.10. Análisis de los potenciales para células de aireación diferencial generadas sobre Fe, con un cátodo pasivado y un ánodo en un medio acidificado.

Si asumimos una distribución de corriente uniforme no hay corrosión preferencial. Sin embargo:

- a) las diferencias en sobrepotencial suelen causar distribuciones de corriente no uniformes. La velocidad de penetración será máxima en la zona desaireada y dentro de ella en la región frontera con la zona aireada.

b) cambios de concentración con el tiempo:

CÁTODO: $\uparrow \text{OH}^- \rightarrow \uparrow \text{pH}$

ÁNODO: $\text{pH} \downarrow$: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$

Además se produce la migración de aniones (Cl^-) hacia la zona anódica.

Cátodo \rightarrow PASIVACIÓN

Ánodo \rightarrow ACTIVACIÓN

Hay una clara aceleración de la corrosión anódica sobre la catódica. *El proceso de corrosión diferencial es autocatalítico.*

Paradoja de la ciencia de la corrosión: la corrosión ocurre sobre aquellas partes que están libres de la sustancia corroyente: O_2 disuelto.

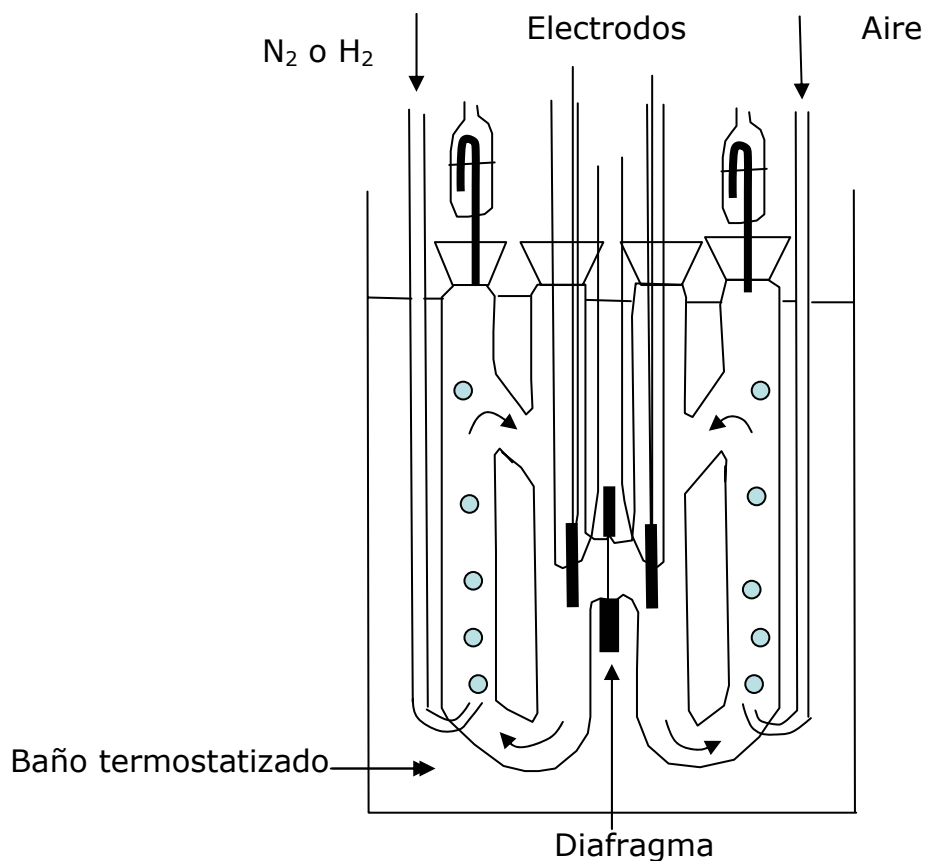


Figura 6.11. Célula de aireación diferencial.

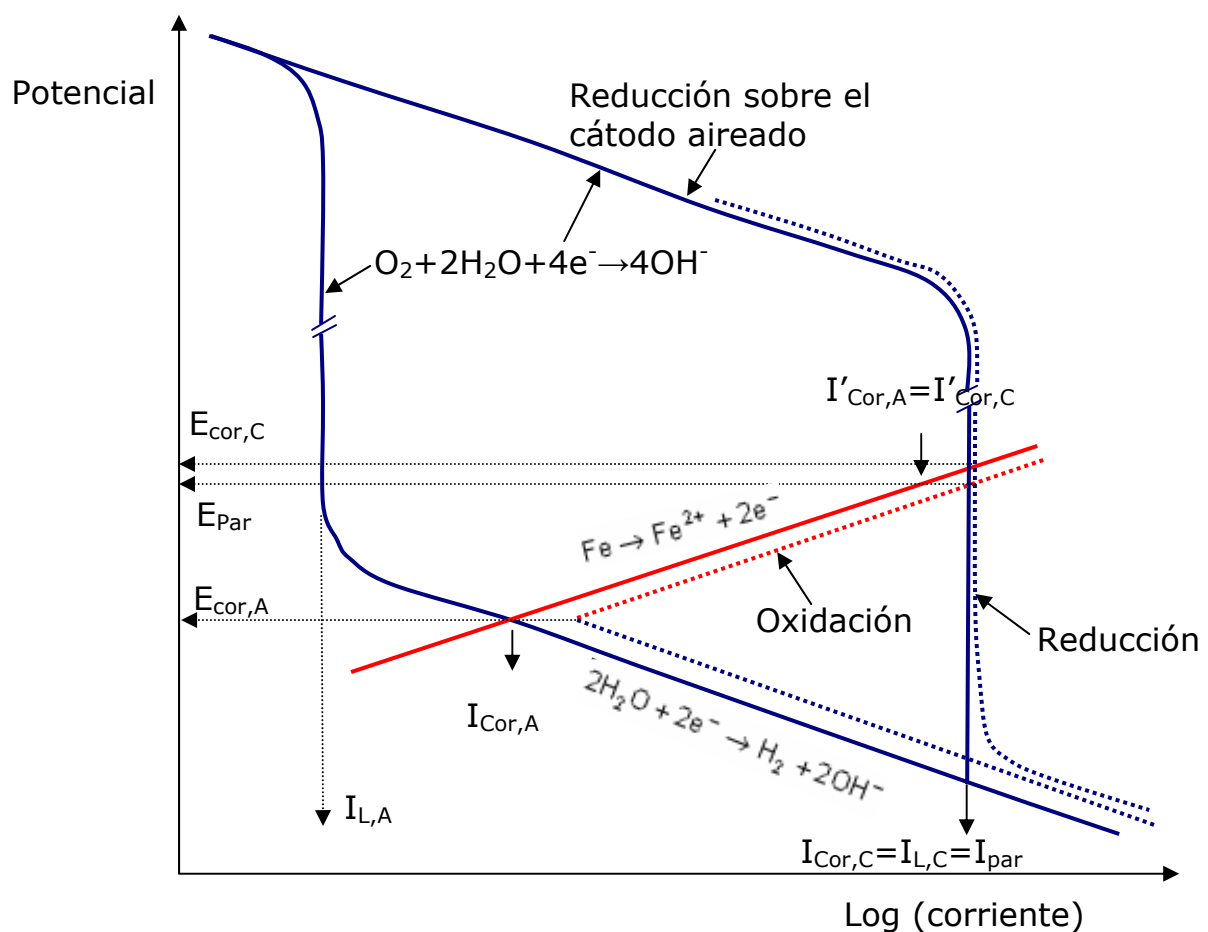


Figura 6.12. Análisis de los potenciales en el caso de la existencia de una pila de aireación diferencial entre dos electrodos idénticos de Fe.

Corrosión en la gota

Ocurre, por ejemplo, cuando una gota de disolución de cloruro sódico se coloca sobre una placa de hierro. La corrosión tiene lugar en el centro de la interfase entre la gota y la placa.

- Periferia de la gota: O_2 abundante: reacción catódica.
- Centro de la interfase: la concentración de oxígeno es menor: mayor camino difusional: zona anódica. El producto de la corrosión, principalmente $Fe(OH)_2$, forma como un anillo en la parte intermedia: lugar donde se encuentran los OH^- y los Fe^{2+} como consecuencia de la migración y de la difusión. Finalmente este hidróxido es oxidado por el oxígeno atmosférico dando la herrumbre.

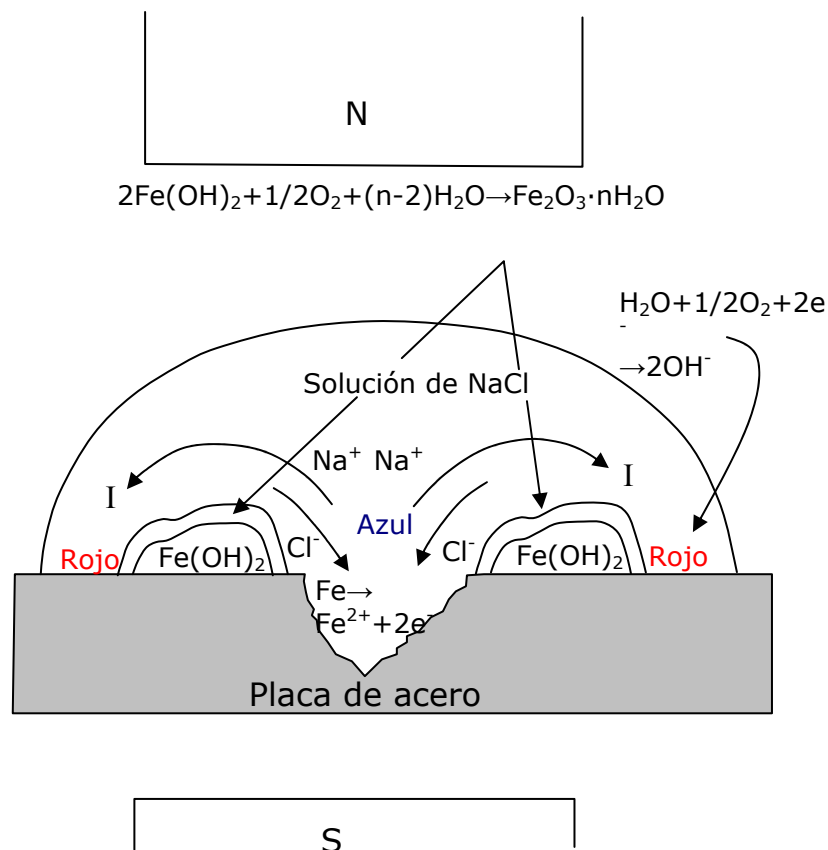


Figura 6.13. Corrosión en la gota de una solución de NaCl como resultado de una pila de aireación diferencial sobre una placa de acero. Las regiones anódicas y catódicas se hacen visibles debido a un indicador ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ +fenolftaleína). Corrientes radiales son observados en el interior de un campo magnético que hacen que la gota gire.

Ataque en hendiduras

Ataque del metal en una pequeña hendidura formada por dos piezas metálicas o por una pieza metálica y otra no metálica. Dentro de las hendiduras el suministro de oxígeno es difícil (zonas anódicas) mientras que el suministro es grande en la superficie de metal expuesta (zonas catódicas).

Corrosión bajo depósitos

Ocurre en agua y soluciones acuosas con depósitos de arena, hojas muertas, papel,... que hacen más difícil el acceso de oxígeno. La corrosión ocurre en la parte más protegida del agente corrosivo.

Corrosión filiforme

Da lugar a líneas de productos de corrosión del grosor de un cabello y ocurre bajo recubrimientos de barniz, pintura o goma. Se produce al formarse gotas de disolución concentrada de electrolito bajo el recubrimiento (adsorción de humedad a partir de un cristal de sal). Estas gotas avanzan empujadas por fuerzas capilares, con corrosión en su parte central y formación catódica de álcali en su periferia. Esta formación de álcali rebaja la tensión superficial, lo que favorece el avance. En ocasiones se saponifica el recubrimiento de pintura.



Figura 6.14. Ejemplo de corrosión filiforme.

Corrosión en la línea de agua.

Son especialmente susceptibles el acero y el zinc. La corrosión produce una disminución de la concentración de oxígeno, que puede ser compensada en las cercanías de la superficie.

ÁNODO: Se localiza en la profundidad. El metal se ataca fuertemente: compromiso entre el descenso de la concentración de oxígeno y la minimización de la resistencia entre zonas anódicas y catódicas.

CÁTODO: En la línea de agua.

Principles and prevention of
corrosion
Denny A. Jones
Pearson-Prentice Hall
2005
Fig. 6.26

Figura 6.15. Distribución de potencial (línea continua) y de corriente (línea discontinua) en una placa de Zn sumergida verticalmente en una línea de agua

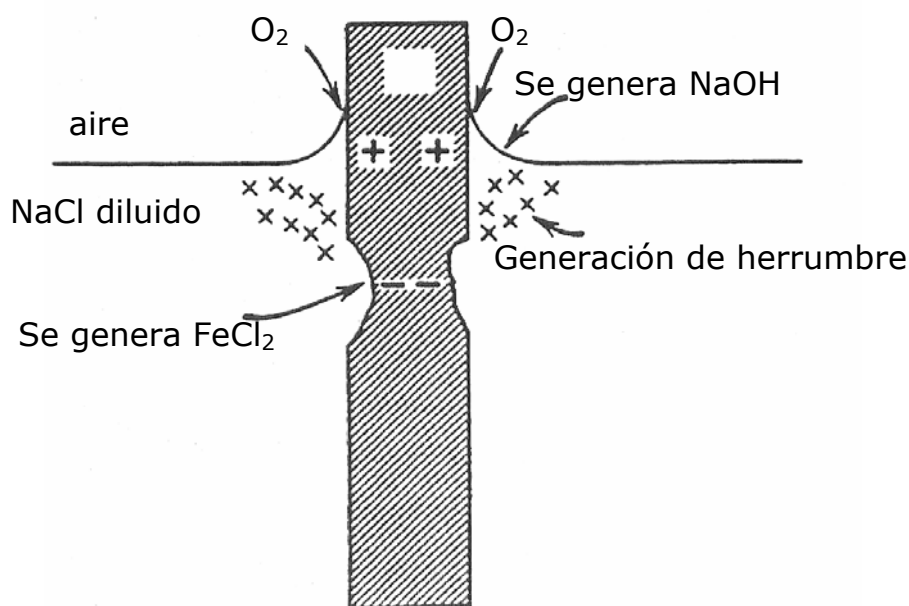


Figura 6.16. Célula de aireación diferencial generada en una línea de agua.

5. CORROSIÓN INTERGRANULAR

Es típica de aceros inoxidables austeníticos: si los tratamientos térmicos del acero se sitúan en el rango 425-815 °C se forma $(Fe,Cr)_{23}C_6$, que es insoluble y

precipita en los bordes de grano.

$T < 425\text{ }^{\circ}\text{C}$: la velocidad de difusión del carbono es muy lenta, con lo que no se puede formar el carburo.

$T > 815\text{ }^{\circ}\text{C}$: los carburos son solubles.

Resultado: precipitados muy ricos en Cr (resistentes a la corrosión \rightarrow cátodos) y matriz pobre en Cr en la cercanía de los bordes (ánodos). La relación ánodo/cátodo baja \rightarrow ataque rápido en los bordes de grano.

Un acero inoxidable que ha experimentado un tratamiento térmico con formación de carburos, se dice que está *sensibilizado* para la corrosión en el borde de grano.

$\downarrow \%C \rightarrow \uparrow$ tiempo de sensibilización.

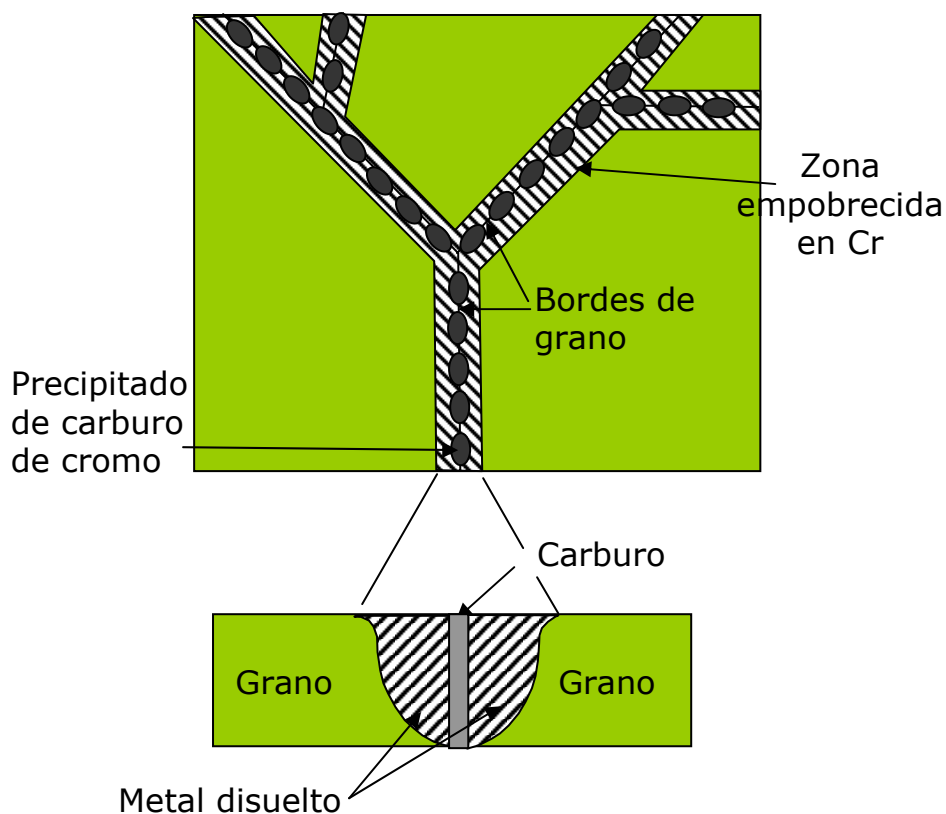


Figura 6.17. Representación esquemática de la precipitación de carburos en el borde de grano durante la corrosión intergranular del acero inoxidable.

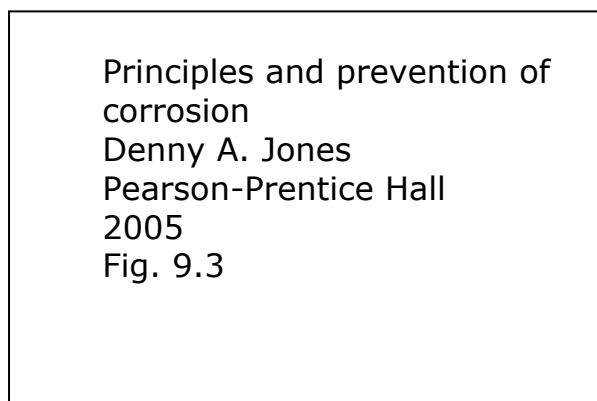


Figura 6.18. Diagrama de sensibilización para el acero inoxidable 18Cr-8Ni con varios contenidos en C.

Cr, C → elementos principales que causan sensibilización.

Elementos con efectos secundarios:

Ni: incrementa la actividad del C en disoluciones sólidas → precipitación de carburos → ↑ sensibilización.

Mo: papel similar al Cr.

Métodos de protección:

- Bajada de la acidez y de las condiciones oxidantes: no siempre es posible.
- Recocción: calentamiento de la aleación por encima de los 815 °C (disolución de los carburos)+ enfriamiento rápido.
- $C < 0,02\%$ → no se forma el carburo.
- Estabilización de la aleación con Nb o Ti: precipitan los carburos y reducen el contenido en C de los granos.

Deterioro en soldaduras

A: no hay tiempo suficiente a $T_{\text{crít}}$

B: la aleación alcanza la $T_{\text{crít}}$ un tiempo suficiente. La posición exacta de la zona de corrosión depende de: historia metalúrgica, grosor de la placa, diversos parámetros del soldado.

C,D: la aleación no alcanza la $T_{\text{crít}}$.

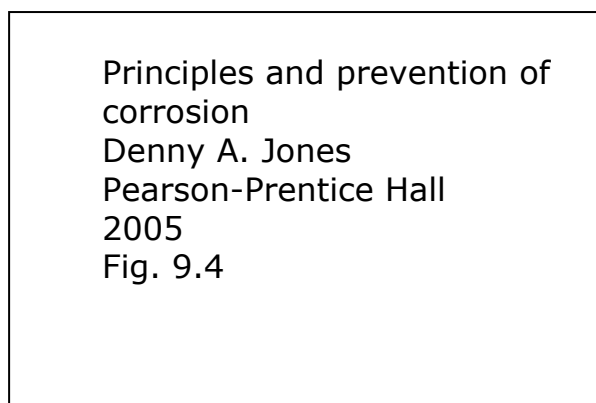


Figura 6.19. Transitorios térmicos durante la soldadura del acero inoxidable austenítico: relación temperatura-tiempo, y localización de los termopares.

Ataque de borde de cuchillo (ABC)

Similar al deterioro en soldaduras: ambas resultan de corrosión intergranular y ambas están asociadas con la soldadura.

Las tres diferencias son:

- a) El ABC ocurre en una banda muy estrecha inmediatamente adyacente a la soldadura, mientras que la anterior ocurre a una distancia apreciable.
- b) El ABC ocurre en aceros estabilizados.
- c) La historia térmica del metal es diferente.

El carburo de niobio se disuelve cuando el metal se calienta a muy alta temperatura ($T > 1230\text{ }^{\circ}\text{C}$) y *permanece* en disolución cuando se enfría rápidamente. Si el metal se calienta hasta la zona de precipitación de carburos de cromo, el carburo de niobio permanece en disolución y la aleación se comporta como si no estuviese estabilizada.

Ocurre en el metal que está inmediatamente adyacente a la soldadura y que se ha calentado suficientemente.

El remedio es calentar la estructura completa una vez soldada a una temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Temperatura/°C	Reacciones metalúrgicas	No estabilizado Nb/Ti ausentes	Estabilizado Nb/Ti presentes
Punto de fusión--- - A	----- Todos los carburos se disuelven	----- Un enfriamiento rápido evita la CIC	----- Enfriamiento rápido y recalentamiento hasta C causa el ABC. Recalentamiento hasta B evita el ABC.
1230----- B	----- El carburo de niobio precipita. El carburo de cromo se disuelve.	----- Un enfriamiento rápido evita la CIC	----- Se previene la CIC por precipitación de los carburos disueltos uniformemente.
815----- - C	----- El carburo de cromo precipita en los bordes de grano.	----- Sensibilización para la CIC.	----- No hay sensibilización. Carburos de Nb/Ti precipitados en B
425----- D	----- No hay reacciones	----- Temperatura demasiado baja. No hay difusión.	----- Temperatura demasiado baja. No hay difusión.

Test electroquímico para determinar la sensibilización

Método de repasivación potenciocinética.

Se toma una muestra de acero inoxidable de superficie pulida y de área controlada. Se pasiva a +0,200 V vs SCE y el potencial se barre en la dirección negativa hasta el potencial de corrosión (en el que no hay flujo neto de corriente) a una velocidad de 6 V/h.

Aleación no sensibilizada → NO muestra pico de reactivación.

Aleación sensibilizada → muestra pico de reactivación.

La carga Q sombreada es una medida de la sensibilización.

Norma americana ASTM: normalizar esta carga dividiéndola por el área de borde de grano, GBA:

$$P_a = \frac{Q}{GBA} \quad GBA = A \left[5.095 \cdot 10^{-3} \exp(0.347x) \right]$$

donde P_a es el número de sensibilización en C/cm^2 .

A es el área de la muestra, cm^2

x es el tamaño de grano ASTM a una magnificación $\times 100$.

$P_a < 2 \rightarrow$ Microestructura no sensibilizada. No hay picado.

$2 < P_a < 5 \rightarrow$ Microestructura ligeramente sensibilizada; picado; ataque intergranular limitado.

$5 < P_a < 15 \rightarrow$ Microestructura sensibilizada; picado; ataque en el borde de grano (todo el borde).

$P_a > 15 \rightarrow$ Altamente sensibilizado; FUERTE ataque en el borde de grano.

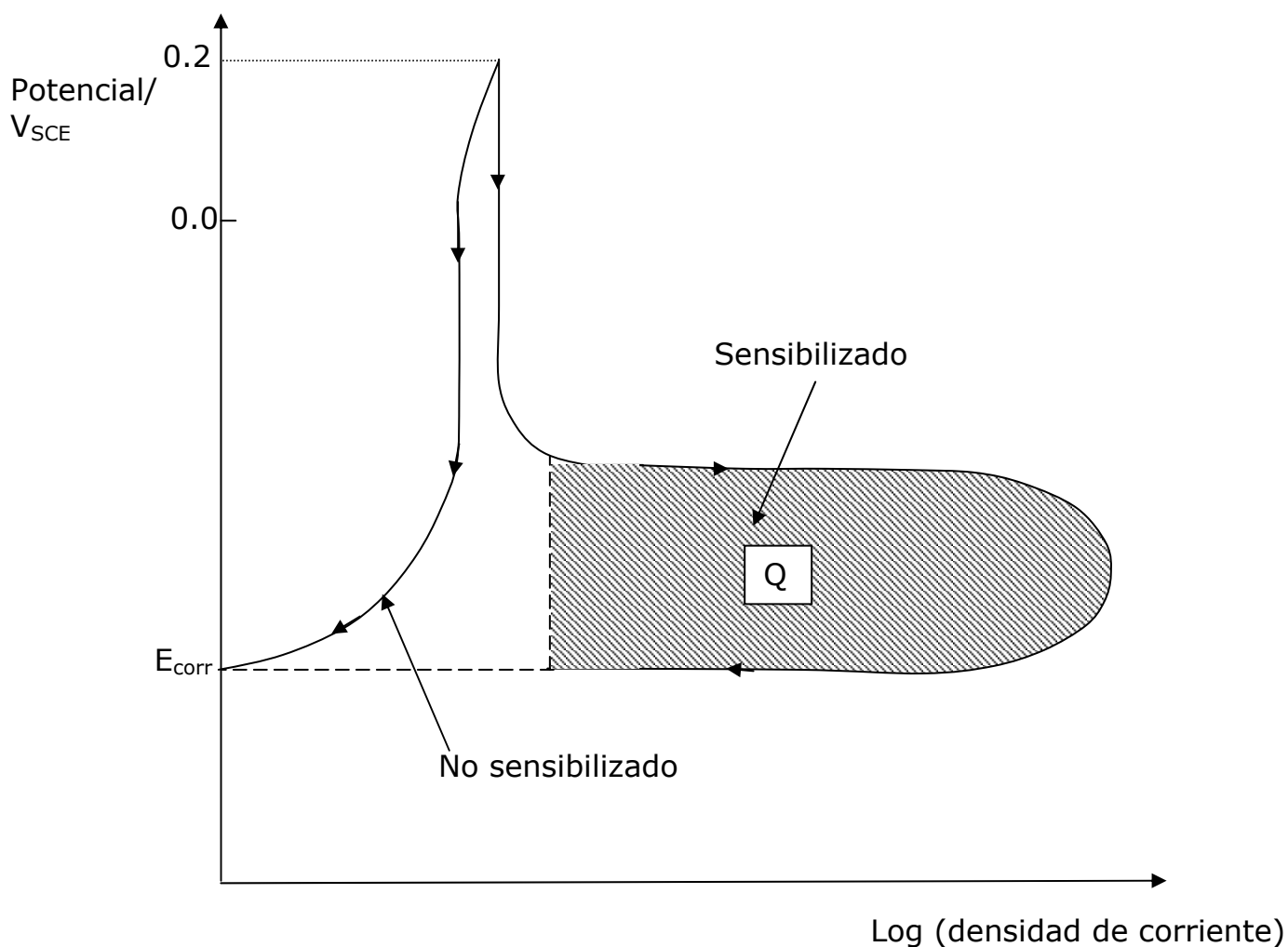


Figura 6.20. Resumen de la repasivación potencioquinética para la determinación de la sensibilización a la corrosión intergranular.

6. CÉLULA DE CONCENTRACIÓN METÁLICA

Se puede formar por diferencias en la concentración del ion metálico. Cobre en contacto con dos disoluciones de diferente concentración de Cu^{2+} . Se corroe la parte que está en contacto con la disolución de cobre más diluída.

Corrosión erosiva del cobre y de sus aleaciones: si parte de la superficie de cobre está en contacto con líquido en movimiento habrá un transporte más rápido de los iones cobre lejos del metal.

7. CÉLULAS ACTIVA/PASIVA

Se originan por defectos en las capas pasivantes:

- a) Inhomogeneidades en la composición del metal.
- b) Precipitados en los bordes de grano.

La diferencia de potencial de la célula activa/pasiva inicia el proceso, pero para el mantenimiento del proceso catódico hace falta el suministro de una sustancia como el oxígeno

CÉLULA ACTIVA/PASIVA → DE AIREACIÓN DIFERENCIAL

Picado: es una forma de ataque localizado que ocurre como regla general sobre una superficie metálica cubierta de óxido y que da lugar a la formación de hoyos en el metal. El diámetro de los mismos suele ser pequeño. En ocasiones aparecen aislados y otras veces tan agrupados que parece que den lugar a una superficie rugosa.

Una picadura se define como una cavidad o agujero con un diámetro en superficie inferior o igual a la profundidad.

Evaluación. El picado es impredecible, especialmente cuando se producen hoyos profundos:

- a) La velocidad de crecimiento es variable y depende de la migración de los agentes dentro y fuera del poro.

- b) La morfología depende de la metalurgia de la aleación y de la geometría del poro.

La clasificación de muestras se hace atendiendo a cartas estándar que recogen información sobre la densidad de poros, tamaño, profundidad. Se trata de un procedimiento tedioso, que no da valores máximos de profundidad de poro, que en ocasiones son los más útiles.

Ej: A-4, B-3, C-2: tendría un número de poros de 1×10^5 picaduras/ m^2 , una abertura superficial media de 8 mm^2 y una profundidad media de 0,8 mm.

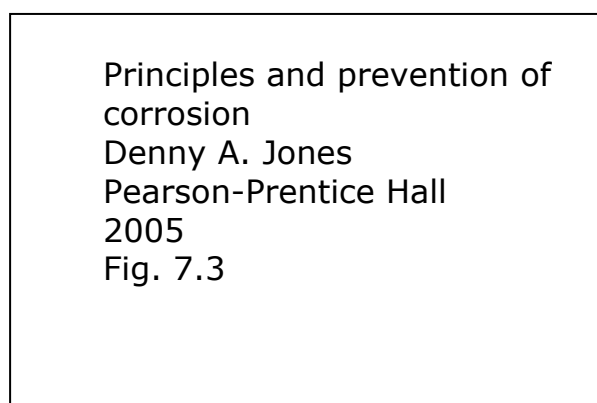


Figura 6.21. Carta de clasificación de la corrosión por picadura.

La cuantificación del picado frente a la corrosión general se consigue con la introducción del factor de picado, p/d , donde p es la penetración máxima medida por microscopía y d es la penetración media determinada a partir de la pérdida de peso de la muestra.

Factor=1 \rightarrow corrosión uniforme.

Factor $\rightarrow \infty \rightarrow$ penetración general cercana a 0.

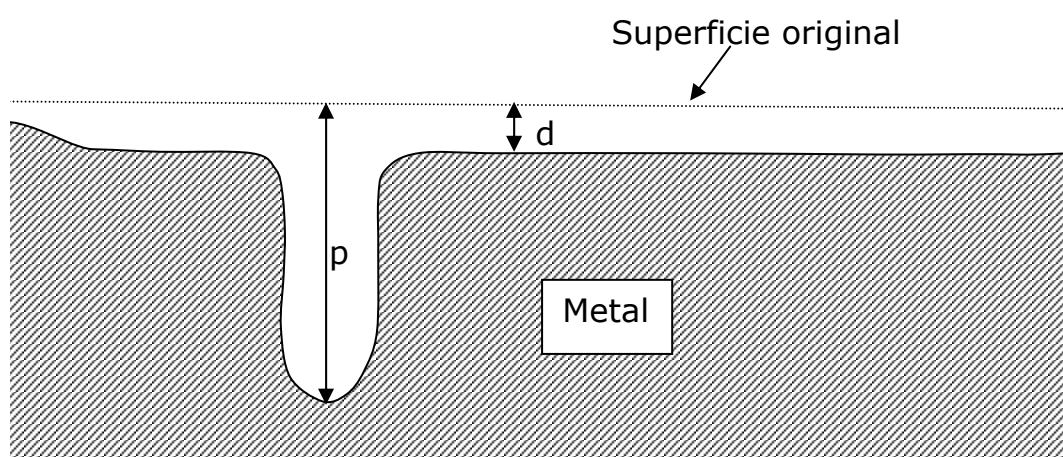


Figura 6.22. Esquema de la morfología de una picadura

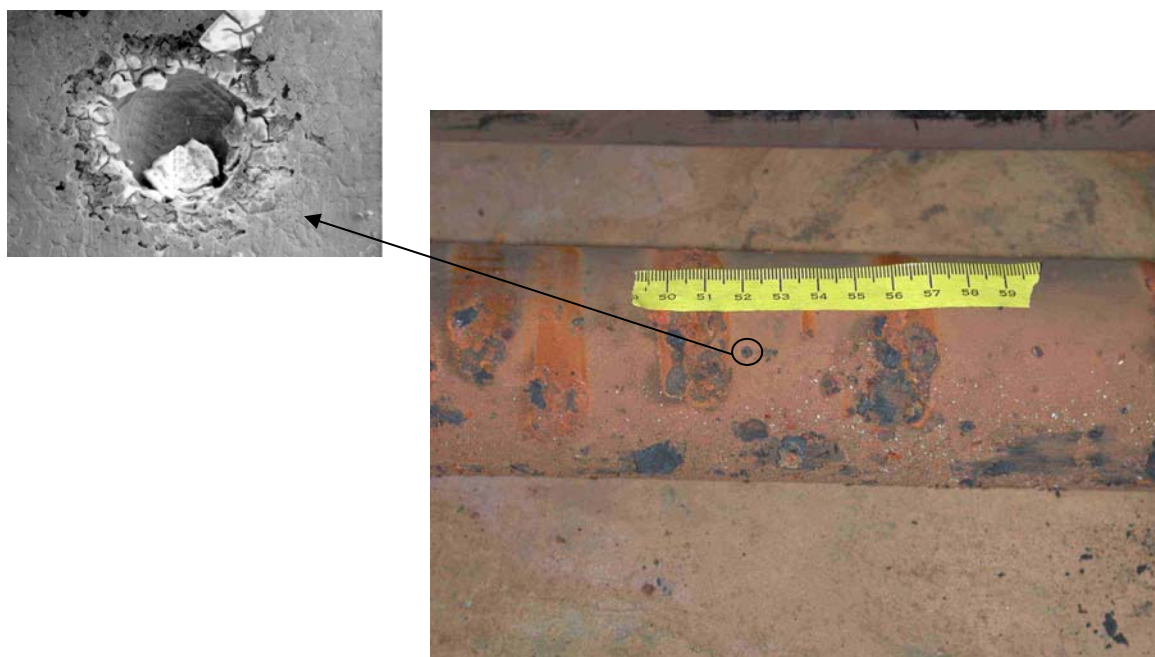


Figura 6.23. Ejemplos de corrosión por picado

Principles and prevention of corrosion
 Denny A. Jones
 Pearson-Prentice Hall
 2005
 Fig. 7.1

Figura 6.24. Diferentes formas de la sección transversal que puede presentar una picadura

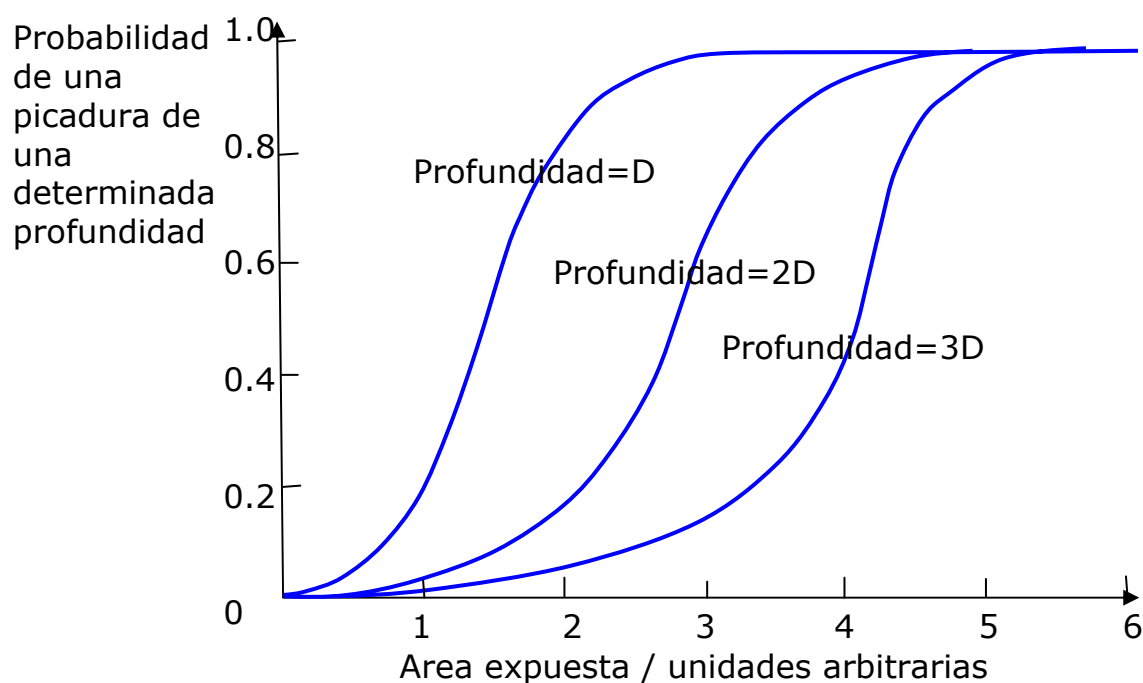


Figura 6.25. Efecto del área expuesta en la profundidad de las picaduras.

Mecanismo de la corrosión por picado

1) Iniciación:

El picado se inicia a partir de un cierto potencial, E_{pit} , que se usa como una medida de la resistencia a la corrosión por picado. Cuanto más noble (positivo)

es E_{pit} , más resistente es la aleación.

La presencia de cloruro en el medio provoca un aumento de la corriente a todos los potenciales, dramático para $E > E_{\text{pit}}$. Este incremento se interpreta como un descenso del sobrepotencial anódico en el interior de las picaduras.

Ej: serie de aleaciones Fe/Cr:

$\uparrow \% \text{Cr} \rightarrow \uparrow E_{\text{pit}} \rightarrow \uparrow$ mayor resistencia al picado tras largas exposiciones al agua del mar.

Existen iones que desplazan el potencial de picado hacia valores más positivos:



Adátomos que incrementan la resistencia del acero, aumentando E_{pit} : Cr, Ni, Mo, Re.

El potencial del oxígeno en aire a pH=7 (0,8 V) o el potencial $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0,77 V) son suficientemente nobles como para producir el picado de muchos acero inoxidable.

¿Por qué el picado comienza a $E > E_{\text{pit}}$?

A) Creación de un campo eléctrico a través de la capa de óxido allí donde es más fina: se induce la penetración de cloruro en el metal.

\uparrow Conductividad del óxido $\rightarrow \uparrow$ se favorece la disolución del metal a través del óxido así como la condensación de vacancias para producir la rotura del óxido.

B) Adsorción competitiva del oxígeno y del cloruro:

afinidad oxígeno > afinidad cloruro

$\uparrow E \rightarrow \uparrow [\text{Cl}^-]$ cerca de la superficie.

Cuando el cloruro se pone en contacto con el metal, favorece la hidratación de los iones metálicos, con lo que se facilita la disolución del metal.

Papel de los iones extraños: compiten con el Cl^- por los sitios de la superficie pasiva. A una cierta concentración de iones extraños, se inhibe el proceso de picado:

$$\log [\text{Cl}^-] = k \log [A] + \text{cte}$$

Metales afectados por la presencia de cloruro: Al, Fe, Cr, Fe/Cr.

Metales no afectados (alta afinidad por el oxígeno): Ti, Ta, Mo, W, Zr.

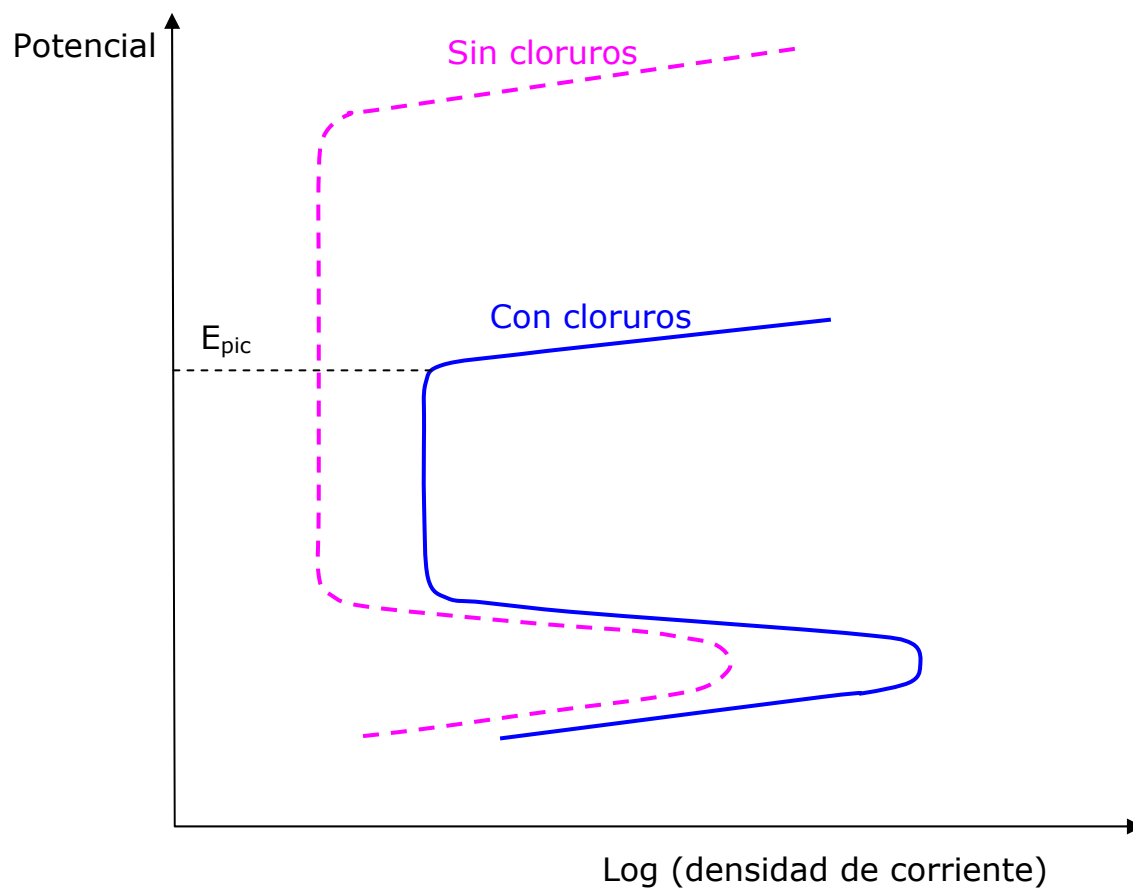


Figura 6.26. Efecto de la presencia de cloruros sobre las curvas corriente potencial.

2) Propagación:

Las condiciones autogeneradoras para el proceso de picado son:

1) Dentro de la picadura y evitando la repasivación:

- Enriquecimiento en iones cloruro por migración.
- Generación de una disolución ácida, por la hidrólisis de los iones metálicos con la consecuente subida del potencial de pasivación.
- Alta conductividad

d) Suministro de oxígeno limitado, debido en parte a la baja solubilidad del oxígeno en el electrolito concentrado de la picadura.

Tabla. Potenciales de ruptura (picadura) en soluciones neutras de cloruros

E _b en V, EEH			
Aleación	0.01M cloruro	0.1M cloruro	1.M cloruro
Acero 0.2C para intemperie	0.45	0.22	0.02
Steel	0.06	0.03	-0.03
Fe-13Cr		0.32	0.14
Fe-17Cr		0.36	0.20
Fe-28Cr		0.75	0.59
Al puro		-0.40	
Al-1.3Mn		-0.45	
Al-4Si		-0.48 (0.5M)	
Al-5Zn		-0.71 (0.5M)	

2) En la boca de la picadura:

Formación de una costra (tubérculo) de hidrato, que contrarresta la dilución de la picadura por difusión y convección y en consecuencia refuerza los factores listados más arriba.

3) Alrededor de la picadura y evitando la corrosión uniforme:

- a) Protección catódica causada por la corriente de corrosión.
- b) Pasivación por el álcali formado en la reacción catódica, particularmente en la presencia de hidrógeno-carbonato cálcico.
- c) Depósito de metales nobles, como el cobre, sobre cátodos locales, lo que aumenta su eficiencia, de manera que el potencial se mantenga por encima de E_{pp}. El potencial anódico tiene que estar evidentemente en la zona activa, lo que se facilita por el hecho de la subida del potencial de pasivación en el interior de la picadura.

Solución de O_2 y Cl^- , y preferiblemente también Cu^{2+} , Ca^{2+} , y HCO_3^-

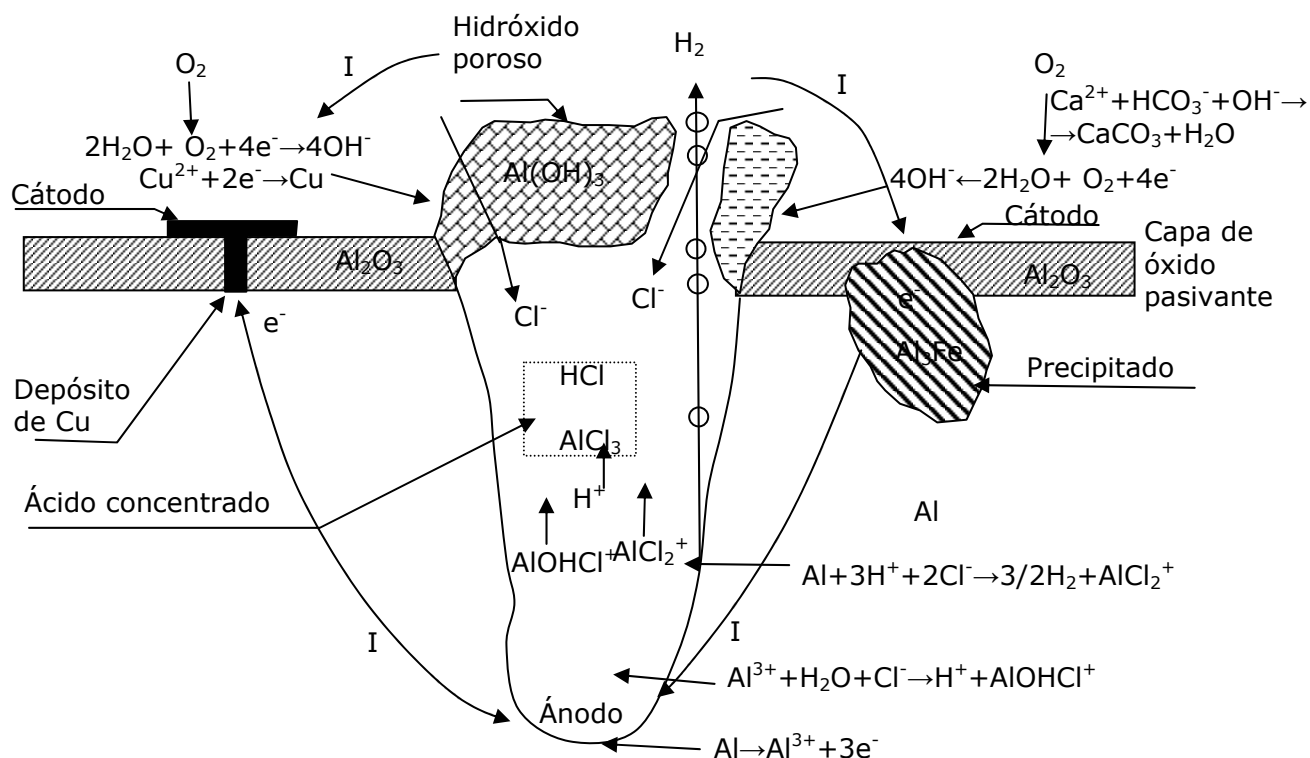


Figura 6.27. Procesos químicos que tienen lugar durante la generación de una picadura.

8. ATAQUE EN HENDIDURAS

El ataque es mayor en la boca y decae hacia el interior, mientras las superficies exteriores permanecen inalteradas.

Mecanismo:

Iniciación. Aireación diferencial. Se consume el oxígeno disuelto en el pequeño volumen de la hendidura: se rompe la pasividad, se incrementa la concentración de cationes metálicos; se atraen aniones del seno de la disolución. El potencial al que se inicia la corrosión en la hendidura es más negativo que el de picadura, debido a la geometría favorable para la desaireación y la concentración de Cl^- .

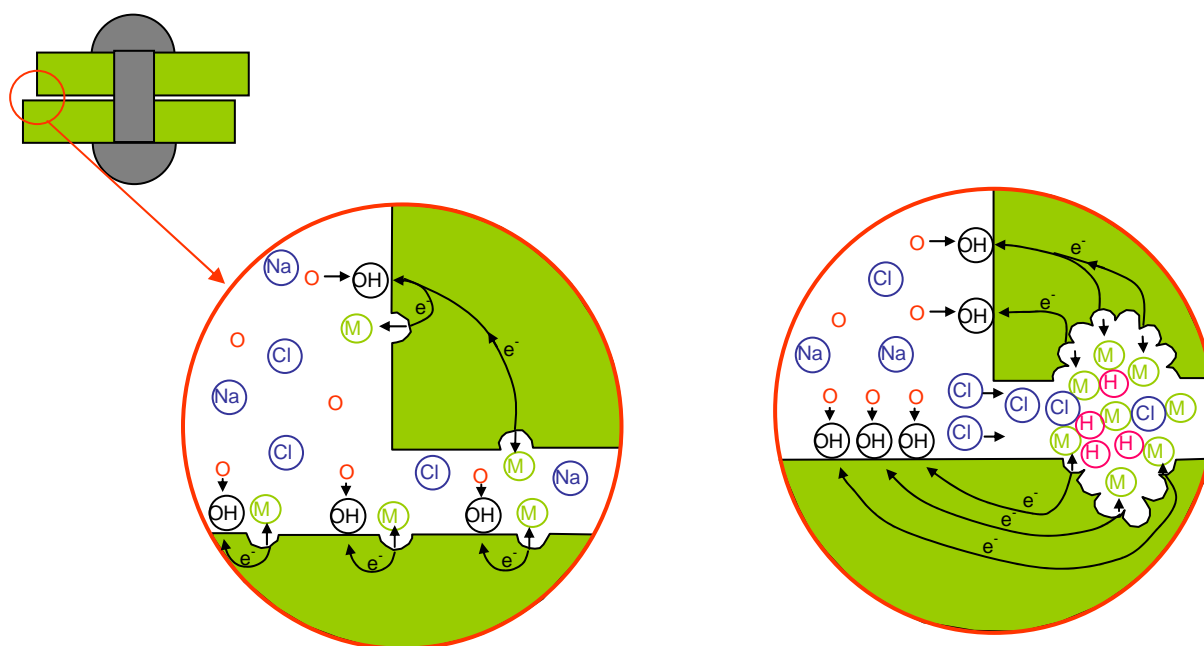


Figura 6.28. Procesos que tienen lugar durante la corrosión en hendidura.

Propagación. Tiene un mecanismo similar al picado=aumento local de $[\text{Cl}^-]$ y de $[\text{H}^+]$: ánodo local rodeado de un gran cátodo.

Condiciones para que exista ataque en hendiduras sobre el acero inoxidable:

- Presencia de un agente oxidante, normalmente oxígeno, que forma una célula de concentración.
- Presencia de iones activantes, normalmente cloruros.
- Una capacidad de tamponamiento suficientemente pequeña: diferencia de pH fuera y dentro de la hendidura suficientemente grande.

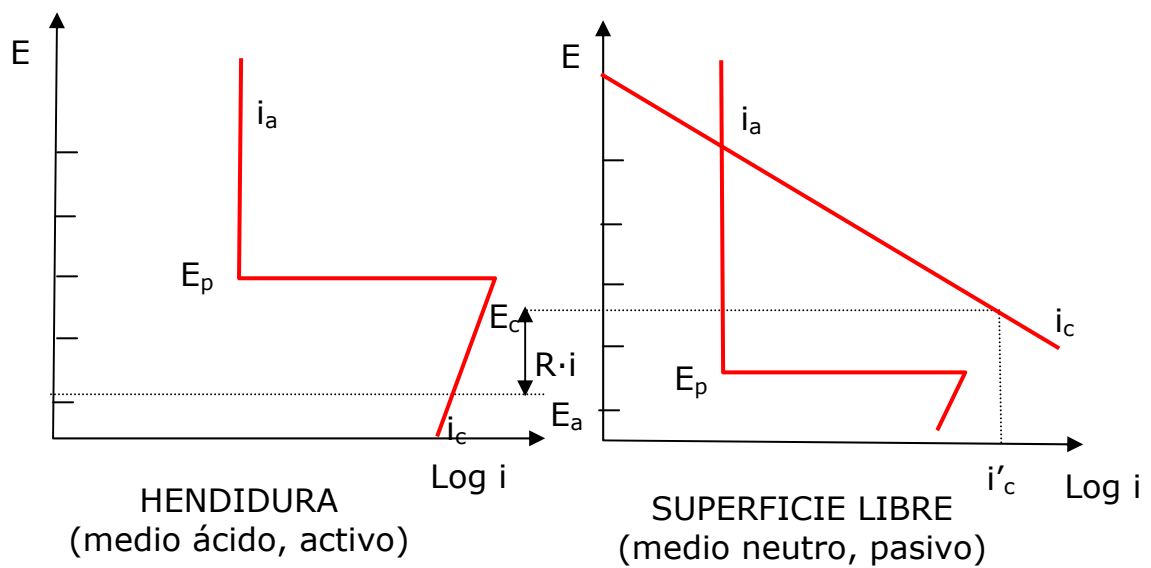


Figura 6.29. Diagramas de polarización para la corrosión en hendidura de una aleación de cromo con acero en una solución aireada de NaCl. (El potencial de pasivación E_p aumenta en el caso de la hendidura debido a la acidificación).

9. CÉLULAS ELECTROLÍTICAS (Macro células)

La corrosión puede ser causada por una célula electrolítica (intencionadamente o no):

- Intencionadamente: ánodos "insolubles" en protección catódica o en electrolizadores industriales.
- No intencionadamente: corrientes vagabundas.

Corrosión anódica:

Es difícil de evitar: a) corriente anódica

b) disoluciones electrolíticas agresivas.

Disoluciones de cloruro: grafito.

Disoluciones de sulfato: plomo.

Corrosión por corrientes vagabundas:

Las corrientes vagabundas son aquellas que siguen caminos diferentes de los previstos en el circuito (pueden ser corrientes extrañas en el suelo). Si corrientes de este tipo entran en una estructura, causan corrosión en el lugar del que salen para entrar de nuevo en la tierra.

- Corrientes terrestres naturales → pequeña magnitud + corta duración: no son importantes.
- Daño corriente alterna « Daño corriente continua.

↑ v → ↓ daño: para metales como el acero, Pb, Cu → $v \approx 60$ Hz causa un daño menor del 1% del causado por una corriente continua.

En el caso de metales que se pasivan, como el Al:

15 A/m² ac 5 % de dc

100 A/m² ac 31% de dc

Los resultados sugieren que la pasividad perdida durante el ciclo catódico no se restaura durante el ciclo anódico → velocidades de corrosión inesperadamente altas.

Fuentes de corrientes vagabundas:

- Vías y raíles electrificados
- Líneas de corriente continua enterradas
- Máquinas eléctricas de soldadura
- Sistemas de protección catódica
- Plantas de electroplateado

Ej.: tranvía → corriente de retorno a través de los raíles. Parte de la corriente entra en el suelo:

- Contacto pobre entre los raíles.
- Aislamiento pobre de los raíles a tierra.

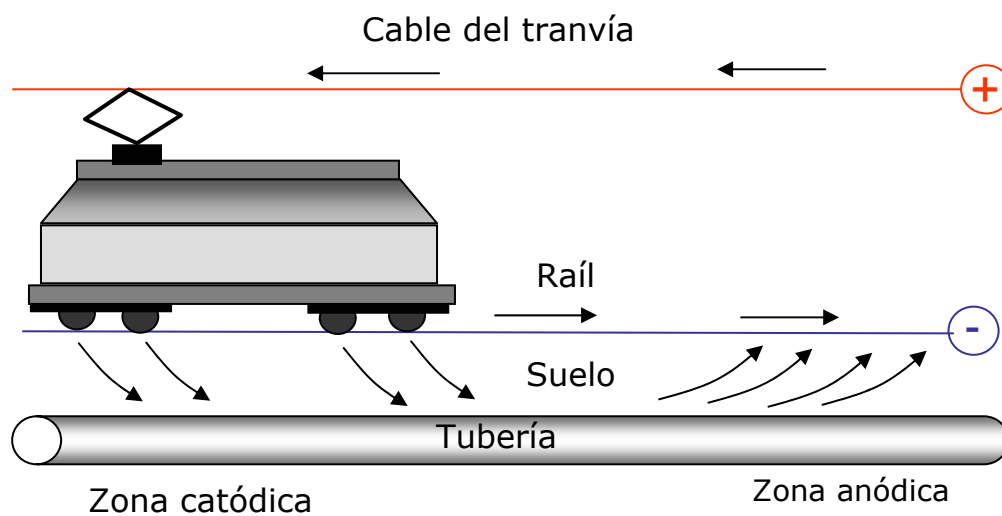


Figura 6.30. Ataque corrosivo sobre una tubería debido a la existencia de corrientes vagabundas procedentes de un tranvía.

Puede encontrar un camino de baja resistencia, como una conducción de gas o agua:

Área catódica: protegida.

Área anódica: disolución acelerada.

Si intentamos solucionar el problema recubriendo la zona anódica el problema empeora: $\uparrow j \rightarrow \uparrow$ penetración

Generador para soldadura en la línea de costa (corriente continua y toma de tierra) hasta una barco. Tiene que haber una corriente de retorno; el casco se convierte en un punto de salida de corriente (ánodo). El motor generador debe estar a bordo.

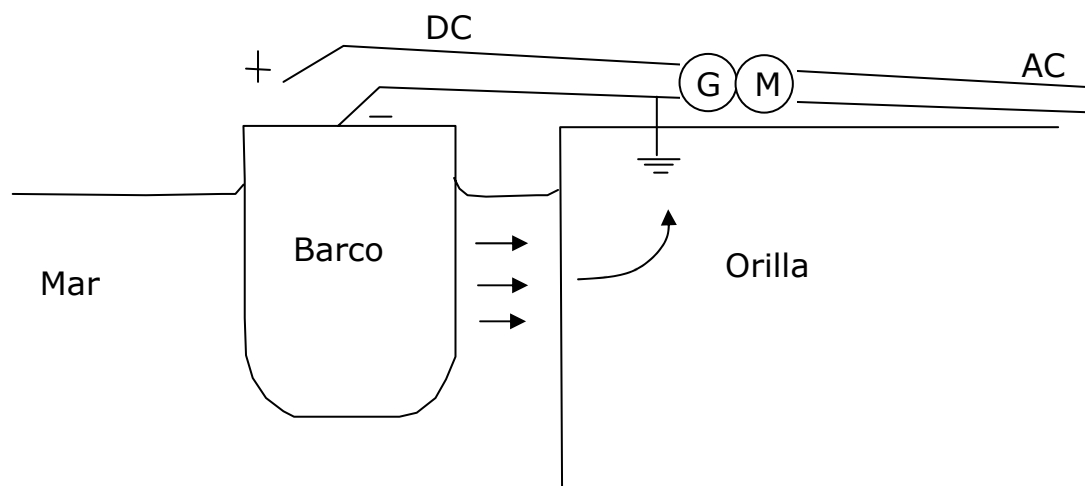


Figura 6.31. Ataque directo producido por un generador para soldadura en la línea de costa.

Caso de tuberías:

¿Dónde se producen los mayores daños en el interior o en el exterior de la tubería?

Supongamos que una corriente fluye a través de una tubería por la que circula agua; como la conductividad del metal (cobre o acero) es mucho mayor que la del agua, el interior de la tubería sufre muy poca corrosión

$$\frac{R}{l} = \frac{\rho}{A}$$

$$\frac{I_M}{I_A} = \frac{\rho_A A_M}{\rho_M A_A}$$

donde R es la resistencia, ρ es la resistividad y A es el área transversal.

Para agua dulce: $\rho_A = 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ($\rho_M = 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$), si $A_M/A_A = 0,1$ resulta que $I_M/I_A \approx 10^8$. La corriente que sale de la tubería para entrar en el líquido es despreciable.

Incluso si se transporta agua del mar ($\rho_A = 20 \Omega \cdot \text{cm}$) tendríamos: $I_M/I_A \approx 2 \cdot 10^5$

Tubería con juntas aislantes: mayor corrosión en el interior de las tuberías

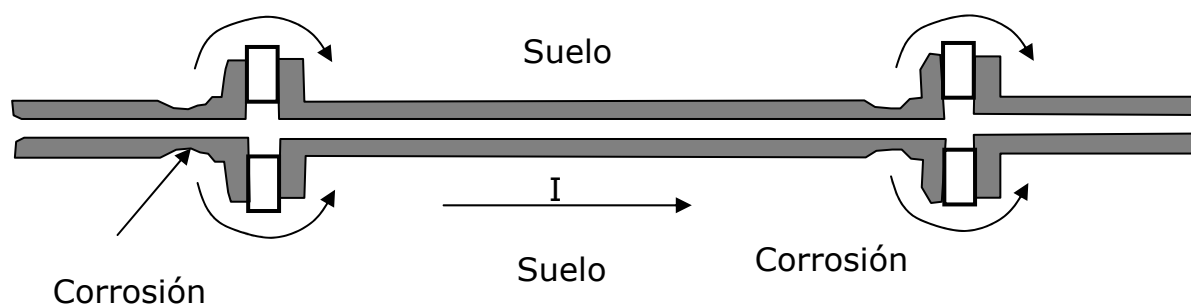


Figura 6.32. Efecto del flujo de una corriente a lo largo de una tubería que posee juntas aislantes.

El daño cuantitativo se calcula según la ley de Faraday. Para densidades de corriente muy altas también puede desprenderse oxígeno, lo que reduce la cantidad de metal corroído por Faraday de electricidad.

Algunos metales anfotéricos también se corroen en zonas catódicas, donde los álcalis se acumulan por electrolisis:



Detección de corrientes vagabundas

Son variables; sufren grandes fluctuaciones.

Si registramos el potencial del sistema que se corroe con respecto a un electrodo de referencia en un periodo de 24 h podemos ver cual es la fuente de corriente parásita.

La magnitud de la corriente que entra o que sale de una tubería enterrada puede calcularse a partir de la ddp entre una posición del suelo adyacente a la estructura y otra posición alejada en dirección perpendicular a la tubería. Si $\Delta\phi$

es la diferencia de potencial medida, ρ la resistividad del suelo, h la profundidad a la que se encuentra la tubería, y la distancia en la superficie medida en la dirección perpendicular a la tubería del punto en el que se mide el potencial:

$$\Delta\phi = \frac{\rho j}{2\pi} \ln \frac{y^2 + h^2}{h^2}$$

Si $y=10h \rightarrow \Delta\phi=0,734\rho j$ donde $\Delta\phi$ viene en voltios, ρ en $\Omega\cdot\text{cm}$ y j en A/cm.

Medidas de resistencia en suelos

Método de los cuatro electrodos: Se dispone cada uno de los electrodos a lo largo de una línea recta, separados por una distancia a . Mediante una batería se hace pasar una corriente I a través de los electrodos situados en las posiciones exteriores, mientras que se mide la diferencia de potencial entre los electrodos internos (electrodos de referencia Cu/CuSO₄), $\Delta\phi$. La medida se repite haciendo pasar la corriente en dirección contraria. La resistividad del suelo medida a una profundidad aproximada a viene dada por:

$$\rho = \frac{2\pi a \Delta\phi}{I}$$

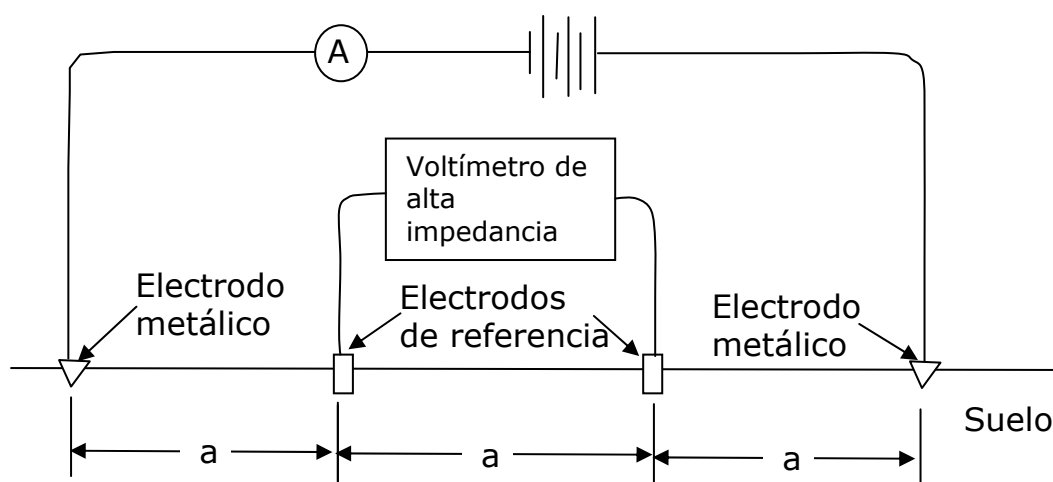


Figura 6.33. Método experimental de los cuatro electrodos para medida de la resistencia de suelos.

10. CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA

pH=4-9 + 10-50 °C en contacto continuo con acero, acero inoxidable, aleaciones de Cu y Al.

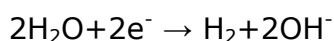
Se manifiesta una corrosión severa, inesperada.

Son característicos depósitos gruesos: lodos biológicos con magnetita y sulfuro de hierro; las superficies debajo del depósito son brillantes, pero se oxidan fácilmente al ser expuestos al aire. Es característica de suelos arcillosos con poco drenaje

TUBERÍAS de FUNDICIÓN → CORROSIÓN GRAFÍTICA

Fe: bacterias anaerobias

En agua desaireada con baja concentración salina:



única reacción catódica posible ocurre con muy pequeña velocidad.

Otra reacción catódica posible en presencia de sulfatos es:



$$E^0 = 0,25 \text{ V} \quad E_{\text{eq}}(\text{pH}=7) = -0,3 \text{ V}$$

Los electrones los suministra la oxidación del material orgánico o de hidrógeno elemental. La reacción es cinéticamente lenta, pero está catalizada por bacterias.

Otros efectos de las bacterias:

- Estimular la reducción de los iones hidrógeno.
- Forman capas de sulfuro → aumentan el ataque si posteriormente se dispone de oxígeno.

Fe: Bacterias aerobias

- 1) Formación de cieno: se crean células de aireación diferencial + se favorece la acción de bacterias anaerobias.
- 2) Oxidación del sulfuro → H_2SO_4 : producto corrosivo.
- 3) Oxidación del Fe^{2+} : disminuye la concentración de Fe^{2+} , con lo que

aumenta la velocidad de corrosión.

4) Generación de metabolitos ácidos.

Principles and prevention of
corrosion
Denny A. Jones
Pearson-Prentice Hall
2005
Fig. 11.15

Figura 6.34. Representación esquemática de la corrosión microbiológica producida por bacterias aerobias sobre el hierro.